

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-326361

(43)Date of publication of application : 12.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 06-142473

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 31.05.1994

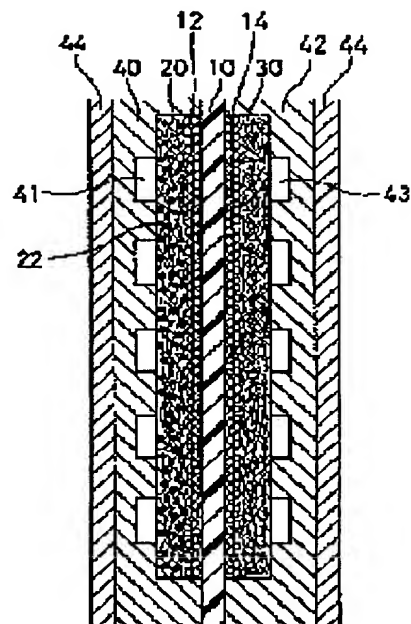
(72)Inventor : MIZUNO SEIJI

(54) ELECTRODE, MANUFACTURE THEREOF AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrode capable of increasing efficiency for removing excess moisture.

CONSTITUTION: A cell constituting a fuel cell has an electrolytic film 10 formed out of a solid high molecular electrolytic film, a cathode side catalytic reaction layer 12 as well as an anode side catalytic reaction layer 14 adhering to the surface of the film 10, and a cathode 20 as well as an anode 30 adhering to each of the reaction layers 12 and 14. The cathode 20 and the anode 30 are electrodes using the pressed compact of carbon staple as an electrode substrate (thickness: 0.5mm) and have both conductive and gas permeable functions. The cathode 20 is fabricated through processes for mixing, agitating and press forming carbon staple with fine particles of bridged polyacrylate having a high water absorption due to a hydrophilic group ($-\text{COO}-$), and carries the fine particles 22 of the bridged polyacrylic ester dispersed in the substrate. According to this construction, the cathode 20 actively absorbs much water due to the dispersed fine particles 22 of the bridged polyacrylate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-326361

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	B		
	4/88	Z		
	8/02	E	9444-4K	
	8/10		9444-4K	

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-142473

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 水野 誠司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

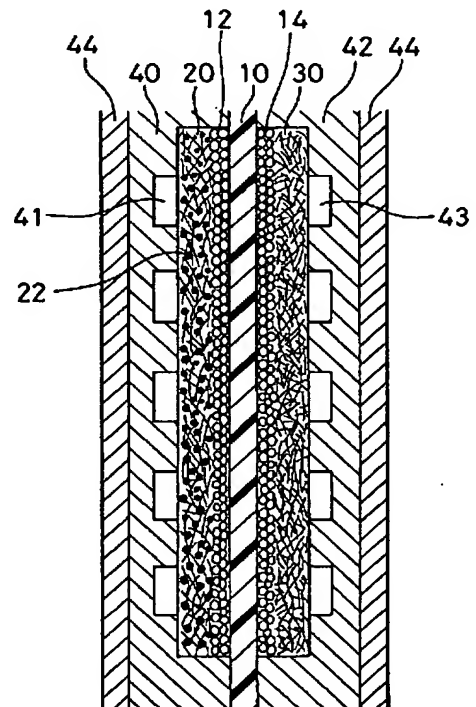
(74) 代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電極とその製造方法および燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 過剰水分除去の効率向上が可能な電極を提供する。

【構成】 燃料電池セルは、固体高分子電解質膜からなる電解質膜10と、この電解質膜10の膜面に密着したカソード側触媒反応層12およびアノード側触媒反応層14と、これら各触媒反応層に密着したカソード20およびアノード30とを備える。カソード20およびアノード30は、カーボン短繊維のプレス成形体を電極基材(厚さ約0.5mm)とする電極であり、導電性とガス透過性を有する。カソード20は、カーボン短繊維と、親水基(-COO-)により高い吸水性を有する架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子との混合・攪拌、プレス成形を経て作成され、電極基材中に架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22を分散保持する。よって、カソード20は、この分散した架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22により、積極的に且つ多量の水分を吸水する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質を挟んで対向する電極であって、導電性とガス透過性を有する電極基材と、吸水性を有する吸水性材料とを用いて形成したことを特徴とする電極。

【請求項2】 請求項1記載の電極であって、前記吸水性材料は、吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維であり、該粒状体又は短繊維を前記電極基材中に分散保持した電極。

【請求項3】 請求項2記載の電極であって、前記電極基材における前記吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維の分散保持の状況は、電極表面の一方の面側において密である電極。

【請求項4】 請求項1記載の電極であって、前記吸水性材料として吸水性樹脂が用いられており、該吸水性樹脂と導電性樹脂とからなる吸水導電性シートを、前記電極基材表面の少なくとも一方に圧着して備える電極。

【請求項5】 電解質を挟んで対向する電極の製造方法であって、導電性の粒状体又は短繊維と、吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維とを混合する工程と、該混合した混合物を電極形状に加圧成形する工程とを備えることを特徴とする電極の製造方法。

【請求項6】 電解質を挟んで対向する電極の製造方法であって、導電性とガス透過性を有する電極基材を準備する工程と、該準備した電極基材に、吸水性樹脂を含浸する工程とを備えることを特徴とする電極の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載の電極製造方法であって、前記吸水性樹脂の含浸は、前記電極基材表面の少なくとも一方について行なうものである電極の製造方法。

【請求項8】 アノードとカソードの両電極を固体高分子電解質膜を挟んで対向して備える燃料電池であって、前記両電極のうちの少なくともカソードを、請求項1又は請求項2記載の電極としたことを特徴とする燃料電池。

【請求項9】 アノードとカソードの両電極を固体高分子電解質膜を挟んで対向して備える燃料電池であって、前記カソードを、請求項3又は請求項4記載の電極とし、前記粒状体又は短繊維の分散保持状況が密である側の電極表面又は前記電極基材表面の吸水導電性シートが前記固体高分子電解質膜側に位置することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解質を挟んで対向する電極とその製造方法、およびアノードとカソードの両

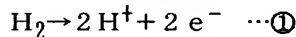
電極を電解質を挟んで対向して備える燃料電池に関する。

【0002】

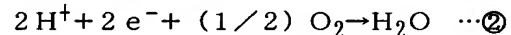
【従来の技術】 この種の電極は、物質の化学エネルギーと電気エネルギーとを変換するエネルギー変換装置、例えば、燃料としての水素と酸素とを反応させ、その化学エネルギーを電気エネルギーに変換する燃料電池や、逆に、電気エネルギーを受けて水を電気分解して水素と酸素とを発生する水素（酸素）発生装置などに用いられており、それぞれの装置における電解質を挟んで対向する。この場合、燃料電池であれば、電気エネルギーを運動エネルギーに変換する機関を経由して両電極間を電氣的に接続することで、当該機関に電気エネルギーを伝達することができる。

【0003】 これらのエネルギー変換装置の電極では、通常、水を生成する反応か、この逆の水を分解する反応が行なわれる。例えば、燃料電池（固体高分子型燃料電池）の電極では、その極性に依拠して以下に記す反応式で示される反応が進行する。

アノード（水素極）：



カソード（酸素極）：



【0004】 アノードで式①の反応により生成した水素イオンは、 H^+ （ xH_2O ）の水和状態で固体高分子電解質膜（高分子イオン交換膜）を透過（拡散）し、膜を透過した水素イオンは、カソードで式②の反応に供される。

【0005】 これらの反応を連続的に行なうためには、電極へ反応物質を連続的に供給すると共に、電極付近から生成物質（電極生成物質）を取り除く必要がある。例えば、燃料電池の場合、カソードでは、酸素をガス状態で連続的に供給すると共に生成物質である水を取り除く必要がある。生成物質の水を取り除かないと、水が電極付近に滞留して電極（カソード）におけるガス（酸素ガス）透過性が低下し、運転効率の低下、延いては上記した電極反応を停止させてしまうからである。

【0006】 一方、アノードでは、水素を同じくガス状態で連続的に供給すると共に水素イオンを電解質膜中にスムーズに拡散させる必要がある。水素イオンは電解質膜中の水と結合して上記の水和状態となって電解質膜中を移動するため、アノード付近の水が不足しないように、アノード付近の電解質膜に外部から水を補給する必要がある。アノード付近の水が不足すると、電解質膜中への水素イオンの拡散が阻害され、電解質膜中の水素イオンが不足し、カソードでの反応が妨げられるからである。よって、アノードや膜中の水分を確保するために、アノードには水素ガスを水蒸気で加湿して供給されている。

【0007】 ところが、単に水蒸気を水素ガスと共に供給するだけでは、アノードでの水蒸気の結露、滞留が起きこのアノードにおけるガス（水素ガス）透過性が低下

する。このため、このアノード内での水分滞留を防止するために、或いはカソードで生成する水分のカソード内での滞留を防止するために、電極に種々の工夫が施されている。

【0008】例えば、特開平4-12462では、電解質膜に密着する側の電極基材の電極表面に凹凸を設け、その凸部を吸水部とし凹部をはっ水部とすることで、電解質膜に対する水の供給・除去を行なうことが提案されている。この場合、電極基材の電極表面における凹部をはっ水部とするに当たっては、グラファイトの多孔質材を電極基材とし、凹部にはフッ素樹脂を付着してはっ水性を付与することが行なわれている。また、凸部を吸水部とするに当たっては、凸部にはフッ素樹脂の付着を行なわないことで、電極基材であるグラファイトの多孔質材そのものにより吸水性を発現させることが行なわれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した上記公報に提案された従来の技術では、次のような問題が残されている。上記の従来技術における電極の吸水部である凸部は、グラファイトの多孔質材の細孔に水が進入・保持されることで吸水性を発揮するに過ぎない。よって、細孔に水を保持することで発揮される吸水性は、はっ水部である凹部に対しては勝るものの、細孔に水が保持された時点で消失若しくは著しく低下するため、カソードで生成する過剰水分の吸水、延いては過剰水分の除去には十分とはいえない。また、この吸水性が発揮されて電極基材の凸部における細孔に水が保持されると、当該細孔が閉塞されるため、電極におけるガス

(酸素)の拡散が阻害されて濃度分極が起り、燃料電池の電池性能の低下をもたらす。特に、高電流密度においては濃度分極が顕著となり著しく電池性能が低下する。なお、吸水部である凸部と共に設けられたはっ水部である凹部は、水を弾くというはっ水性を発揮するに過ぎず、細孔に保持された水を当該細孔外に導くものではなく、水分除去になら寄与するものではない。

【0010】本発明は、上記問題点を解決するためになされ、電極における過剰水分除去の効率向上が可能な電極、並びにこのような電極の簡便な製造方法を提供することをその目的とする。また、高い電池性能を有する燃料電池を提供することをもその目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するための請求項1記載の電極で採用した手段は、電解質を挟んで対向する電極であって、導電性とガス透過性を有する電極基材と、吸水性を有する吸水性材料とを用いて形成したことをその要旨とする。

【0012】この場合、請求項2ないし請求項4記載の電極では、それぞれ次の手段を採用した。まず、請求項2記載の電極では、前記吸水性材料を、吸水性樹脂或い

は吸水性無機物の粒状体又は短繊維とし、該粒状体又は短繊維を前記電極基材中に分散保持した。

【0013】請求項3記載の電極では、前記電極基材における前記吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維の分散保持の状況を、電極表面の一方の面側において密なものとした。

【0014】請求項4記載の電極では、前記吸水性材料として吸水性樹脂を用い、該吸水性樹脂と導電性樹脂とからなる吸水導電性シートを、前記電極基材表面の少なくとも一方に圧着して備えるものとした。

【0015】また、上記目的を達成するための請求項5記載の電極の製造方法で採用した手順は、電解質を挟んで対向する電極の製造方法であって、導電性の粒状体又は短繊維と、吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維とを混合する工程と、該混合した混合物を電極形状に加圧成形する工程とを備えることをその要旨とする。

【0016】また、上記目的を達成するための請求項6記載の電極の製造方法で採用した手順は、電解質を挟んで対向する電極の製造方法であって、導電性とガス透過性を有する電極基材を準備する工程と、該準備した電極基材に、吸水性樹脂を含浸する工程とを備えることをその要旨とする。

【0017】この場合、請求項7記載の電極の製造方法では、前記吸水性樹脂の含浸を、前記電極基材表面の少なくとも一方について行なうものとした。

【0018】また、上記目的を達成するための請求項8記載の燃料電池で採用した手段は、アノードとカソードの両電極を固体高分子電解質膜を挟んで対向して備える燃料電池であって、前記両電極のうちの少なくともカソードを、請求項1又は請求項2記載の電極としたことをその要旨とする。

【0019】また、上記目的を達成するための請求項9記載の燃料電池で採用した手段は、アノードとカソードの両電極を固体高分子電解質膜を挟んで対向して備える燃料電池であって、前記カソードを、請求項3又は請求項4記載の電極とし、前記粒状体又は短繊維の分散保持状況が密である側の電極表面又は前記電極基材表面の吸水導電性シートが前記固体高分子電解質膜側に位置することをその要旨とする。

【0020】

【作用】上記構成を有する請求項1記載の電極は、その形成に電極基材と共に用いた吸水性材料により電極における吸水性を発揮し、当該吸水性材料により積極的に電極中の或いは電極表面における水分を吸収する。しかも、電極基材単独の場合に比べて多量の水分を吸収する。また、吸水性材料が吸水状態にあるものの電極基材が何らかの原因、例えば乾燥ガスの供給により乾燥状態に移れば、吸水状態にある吸水性材料によりその周辺の電極基材を乾燥状態から脱しさせる。

【0021】請求項2記載の電極は、吸水性材料である吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維を電極基材中に分散保持したので、積極的且つ多量の水分吸収が可能な吸水性を電極全体に亘って発揮する。

【0022】この場合、吸水性樹脂としては、架橋ポリアクリル酸塩、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合架橋物、ポパール系、ポリアクリロニトリル系、カルボキシメチルセルロース系等の樹脂を例示することができる。また、吸水性無機物としては、シリカゲル、塩化カルシウム（無水物）、アルミナゲル、合成ゼオライトの無機物を例示することができる。

【0023】請求項3記載の電極は、吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維の分散保持の状況を電極表面の一方の面側において密にしたので、粒状体又は短繊維が密に分散保持されている側の電極表面でより高い吸水性を発揮する。このため、この請求項3記載の電極をカソードとし粒状体又は短繊維が密に分散保持されている側の電極表面を電解質側とすれば、電解質近傍でより高い吸水性を発揮する。また、請求項3記載の電極をアノードとし粒状体又は短繊維が密に分散保持されている側の電極表面を電解質側と反対の側とすれば、電解質から離れた箇所、即ち燃料ガスの供給側でより高い吸水性を発揮する。

【0024】請求項4記載の電極は、吸水性材料としての吸水性樹脂と導電性樹脂とからなる吸水導電性シートを電極基材表面の少なくとも一方に圧着して備えるので、吸水性樹脂による積極的且つ多量の水分吸収が可能な吸水性を電極基材表面である電極表面側で吸水導電性シートにおいて発揮する。

【0025】請求項5記載の電極の製造方法では、導電性の粒状体又は短繊維と、吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維とを混合することで、導電性の粒状体又は短繊維と吸水性の粒状体又は短繊維とを分散状態にする。そして、混合した混合物を電極形状に加圧成形して、吸水性の粒状体又は短繊維を吸水性材料として導電性の粒状体又は短繊維の電極基材中に分散した電極を生成する。

【0026】請求項6記載の電極の製造方法では、準備した電極基材に吸水性樹脂を含浸することで、吸水性材料としての吸水性樹脂を電極基材中に分散した電極を生成する。

【0027】請求項7記載の電極の製造方法では、吸水性樹脂の含浸を電極基材表面の少なくとも一方について行なうことで、吸水性材料としての吸水性樹脂を電極基材における電極表面側にのみ分散した電極を生成する。

【0028】請求項8記載の燃料電池では、アノードとカソードの両電極のうちの少なくともカソードを請求項1又は請求項2記載の電極としたので、カソードで生成した過剰水分の積極的且つ多量の水分吸収を行なう。

【0029】請求項9記載の燃料電池では、アノードと

カソードの両電極のうちのカソードを請求項3又は請求項4記載の電極とし、吸水性の粒状体又は短繊維の分散保持状況が密である側の電極表面又は吸水導電性シートを固体高分子電解質膜側に位置させたので、カソードで生成した過剰水分の積極的且つ多量の水分吸収を固体高分子電解質膜側で行なう。

【0030】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。なお、以下の説明に際しては、本発明にかかる電極を燃料電池（固体高分子型燃料電池）の電極に適用した場合の実施例について説明する。図1は、この実施例における燃料電池のセル構造の模式図である。図示するように、セルは、膜状の電解質である電解質膜10と、この電解質膜10の膜面に密着したカソード側触媒反応層12およびアノード側触媒反応層14と、これら各触媒反応層に密着したカソード20およびアノード30と、それぞれの電極に密着する集電体40、42と、各セルを仕切るセパレータ44とにより構成されている。

【0031】電解質膜10は、固体高分子電解質膜、即ち水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する高分子陽イオン交換膜（以下、単に陽イオン交換膜ともいう）であり、水素イオンを膜厚方向に沿って選択的に透過する。具体的に説明すると、電解質膜10は、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から作製された陽イオン交換膜（例えばパーフルオロカーボンスルホン酸高分子膜（商品名：ナフィオン、Du Pont社製））であり、その膜厚は120 μ m程度である。また、電解質膜10のイオン交換基（この場合は、スルホン基）1mol当たりの膜重量であるイオン交換基当量（EW）の値は、1100である。

【0032】カソード側触媒反応層12、アノード側触媒反応層14は、後述するカソード20、アノード30と電解質膜10との間に介在し、これらのホットプレスを経ることで、電解質膜10の膜面および各電極の電解質側の電極表面に密着される。このカソード側触媒反応層12、アノード側触媒反応層14は、触媒として白金を20wt%担持したカーボン粒子が電解質膜10膜面に対して0.4mg/cm²の割合となるよう凝集・積層したカーボン粒子凝集層であり、ホットプレスに先立ち電解質膜10膜面或いは電解質側の電極表面に塗布され、その後のホットプレスを経て作製される。なお、この作成工程については、後述する。

【0033】カソード20およびアノード30は、図1に模式的に示すように、カーボン短繊維のプレス成形体を電極基材（厚さ約0.5mm）とする電極であり、導電性とガス透過性を有する。カソード20は、この電極基材中にアクリル系高吸水性樹脂として架橋ポリアクリル酸塩（親水基-COO-）の微細粒子22を分散保持

する。なお、カソード20の作成工程については、後述する。

【0034】集電体40、42は、多孔質でガス透過性を有するポラスカーボンにより形成されており、気孔率が30ないし40%のものである。また、カソード20側の集電体40には、カソード燃料である酸素含有ガスの流路であると共にカソード20で生成する水の集水路をなす流路41が形成されている。アノード30側の集電体42には、アノード燃料である水素含有ガスと水蒸気との混合ガス（加湿水素ガス）の流路43が形成されている。セパレータ44は、カーボンを圧縮してガス不透過としたガス不透過カーボンにより形成されており、電解質膜10、カソード20、アノード30、集電体40、42により構成されるセルを積層する際の隔壁をなす。なお、本実施例では、集電体40、42およびセパレータ44を別体として形成したが、集電体40とセパレータ44をガス不透過カーボンにより一体として形成する構成や集電体42とセパレータ44をガス不透過カーボンにより一体として形成する構成、集電体40、42およびセパレータ44をガス不透過カーボンにより一体として形成する構成も好適である。

【0035】次に、カソード20の作成工程について説明する。まず、カーボン短繊維と架橋ポリアクリル酸塩（親水基-COO-）の微細粒子（平均粒径約20 μ mに調製済み）を用意し、カーボン短繊維と架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子とを、カーボン短繊維に対して架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子が10vol%となるよう秤量する。次いで、両者を混合・攪拌して、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子をカーボン短繊維に分散させる。その後、図示しないプレス装置のめす型に混合・攪拌物を流し込み、プレス成形する（120 $^{\circ}$ 、50kg/cm 2 ）。この際、プレス成形体の厚みが上記した約0.5mmとなるようプレスされる。なお、アノード30については、架橋ポリアクリル酸塩を使用しないだけであり、上記と同様にカーボン短繊維からプレス成形される。

【0036】上記した電解質膜10、カソード20、アノード30等から燃料電池（セル）を製造するには、まず、カソード側触媒反応層12およびアノード側触媒反応層14形成用のペーストを調製する。つまり、触媒として白金を20wt%担持したカーボン粒子（Pt0.4mg/cm 2 ）を、陽イオン交換樹脂溶液、例えば電解質膜10と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（当該樹脂の固形分5wt%をプロパノール、水の混合溶液に配合した溶液）に徐々に加え、樹脂固形分が1mg/cm 2 相当となるまでカーボン粒子を混合して、触媒反応層の形成用のカーボンペーストを得る。次いで、このカーボンペーストを、電解質膜10の両面或いはカソード20、アノード30の電解質側の電極表面に、0.4mg/cm 2 の割合で塗布し、電解質膜10をカ

ソード20とアノード30で挟持してこれらをホットプレス（120 $^{\circ}$ C、100kg/cm 2 ）する。その後、集電体40、42およびセパレータ44を密着して組み付ける。

【0037】こうして構成された燃料電池は、各極に集電体40、42の流路41、43から燃料ガス（加湿水素ガス、酸素ガス）が供給されると、供給された燃料ガスは、カソード20、アノード30を透過（拡散）して、カソード側触媒反応層12、アノード側触媒反応層14に到り、当該触媒反応層においては、上述した式①、②に示す反応に供される。つまり、アノード30側では、式①の反応の進行により生成した水素イオンは、H $^+$ （ x H $_2$ O）の水和状態で電解質膜10を透過（拡散）し、膜を透過した水素イオンは、カソード20で式②の反応に供される。なお、この反応はカソード側触媒反応層12、アノード側触媒反応層14の触媒作用により促進して進行する。

【0038】次に、上記したカソード20、アノード30を用いた本実施例（第1実施例）の燃料電池（カソード20における架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の配合比率：10vol%）の性能評価について説明する。対比する燃料電池（従来品）は、カソードおよびアノードとなる電極基材をカーボン短繊維からのみ得られたプレス成形体（厚さ約0.5mm）とした燃料電池である。そして、両燃料電池について、I-V特性を調べた。その結果を図2に示す。なお、電極面積は、144cm 2 （12cm \times 12cm）である。また、この図2には、後述する実施例における燃料電池の特性も載せられている。

【0039】図2から明らかなように、実施例の燃料電池では、測定範囲の総ての電流密度に亘って比較例の燃料電池よりその特性が優れ、特に、0.5A/cm 2 以上の高電流密度領域では、その差が顕著であった。このことから、高い吸水性を有する架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22をカソード20の電極基材に分散保持したカソード20を用いることにより、電池特性の向上を図ることができた。つまり、カソード20に分散保持した架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22が電極中において吸水性を継続して発揮し、カソードでの過剰生成水を吸水して排除するので、カソードにおける電極反応を負荷急増時においても円滑に進行させる。また、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22が発揮する吸水性により積極的に吸水することで、不用意に電極基材の細孔を閉塞しないのでガスの拡散性をも阻害しない。この結果、高い電池性能を得ることができた。

【0040】また、カソード20において架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22が吸水状態にあるので、カソード20に乾燥酸素ガスが供給されるような通常運転時には見られない事態が起きても、乾燥酸素ガスが電解質膜10にいたる手前で加湿することできる。よって、電解

質膜10の不用意な破損や電池性能の低下を回避して高い電池特性を維持することができる。しかも、このような優れた電池特性を得るに当たり、特別な水分管理を要しないので、膜の水分管理を簡略化することができる。しかも、酸素ガスの加湿調整を不要に或いは簡略化できるので、ガス供給構成の簡略化と配管腐食の防止を図ることができる。

【0041】更に、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22を電極基材となるカーボン短繊維に分散するという工程を、従来から行なわれていた工程であるカーボン短繊維のプレス工程に先立ち行なうだけで、カソードからの水分除去効率の高いカソード（電極）を容易に製造することができる。

【0042】なお、上記の電極（カソード）では架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の配合比率を10vol%としたが、燃料電池の電極としての導電性を大きく損なわない範囲で当該配合比率を変更することができる。例えば、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の配合比率が30vol%程度までであれば、若干の電極の導電性、延いては電池内部抵抗の低下を招くものの、配合した架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22による過剰生成水の吸水・排除により電極反応が円滑に進行するため支障はない。また、配合する架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の粒径についても上記した20 μ mに限られるわけではない。

【0043】次に、他の実施例について説明する。この第2の実施例の燃料電池のセルは、図3の模式図に示すように、上記した第1の実施例と同一の電解質膜10と、その両側のカソード側触媒反応層12、アノード側触媒反応層14を備えるが、第1の実施例とカソードおよびアノードの構成が異なる。つまり、第2の実施例の燃料電池のセルにおけるカソード50およびアノード52は、多孔質でガス透過性を有すると共に導電性のポーラスカーボンにより形成されており、その気孔率は60ないし80%である。また、このカソード50およびアノード52には、それぞれのセパレータ44側に流路41、流路43が形成されている。

【0044】カソード50は、カソード側触媒反応層12側に位置する電極表面に架橋ポリアクリル酸塩を含浸して有する。つまり、ポーラスカーボンを所定の形状に成形して準備済みのカソード50を、その電解質側の電極表面側において架橋ポリアクリル酸塩溶液に浸漬することで、架橋ポリアクリル酸塩の含浸物24を有するカソード50とされる。

【0045】上記した電解質膜10、カソード50、アノード52等から燃料電池（セル）を製造するには、上記した第1の実施例と同様な工程（触媒反応層の形成用カーボンペーストの調製、塗布、ホットプレス）を経る。

【0046】次に、上記したカソード50、アノード5

2を用いた第2の実施例の燃料電池について、その電池特性を調べたところ、既述した実施例の燃料電池と同様に、高電流密度領域であっても高いI-V特性が得られた。よって、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の分散保持に代えて、ポーラスカーボン製のカソード50の電解質側の電極表面側に架橋ポリアクリル酸塩の含浸物24を有するカソード50であっても、このカソード50を用いることにより、電池特性の向上を図ることができた。つまり、電解質側の電極表面側に架橋ポリアクリル酸塩を含浸させたカソード50であっても、既述した実施例の燃料電池と同様に、架橋ポリアクリル酸塩の含浸物24の発揮する吸水性に基づくカソードでの過剰生成水の効率的な吸水・排除により、電池性能の向上や膜の水分管理を簡略化並びに電極、燃料電池の製造工程の簡略化を図ることができる。この場合、電解質側の電極表面側に架橋ポリアクリル酸塩の含浸物24を有するので、過剰生成水の吸水をその生成箇所である電解質膜10とカソード50との間のカソード側触媒反応層12近傍にて即座に行なうことができるので、過剰生成水の吸水・排除をより効率的に行なう。よって、第2の実施例の燃料電池の電池性能が第1の実施例の燃料電池より僅かに勝ると考えられる。

【0047】また、この第2の実施例では、カソード50の電解質側の電極表面側に架橋ポリアクリル酸塩を含浸させるだけでよいので、カソード50の製造時間の短縮化を図ることができる。

【0048】次に、第3の実施例について説明する。この第3の実施例の燃料電池のセルは、図4の模式図に示すように、上記の第2の実施例と、アノード52が架橋ポリアクリル酸塩を含浸して有する点でその構成が異なる。つまり、第3の実施例の燃料電池のセルにおけるアノード52は、ポーラスカーボンを所定の形状に成形した後、この成形済みポーラスカーボンをセパレータ44側において架橋ポリアクリル酸塩溶液に浸漬することで、架橋ポリアクリル酸塩の含浸物26を有するアノード52とされている。

【0049】この第3の実施例の燃料電池にあっても、上記した第2の実施例の燃料電池と同様に、高電流密度領域であっても高いI-V特性が得られた。

【0050】また、この第3の実施例では、アノード52のセパレータ44側、即ち水素ガスの供給側において架橋ポリアクリル酸塩の含浸物26が吸水性を発揮しその周辺を湿润状態とすることができる。このため、燃料電池の負荷が急増した場合でも、水素ガスがアノード52を通過する間での当該水素ガスの湿润化を通して電解質膜10に水を早期のうちに補給できる。よって、第3の実施例の燃料電池によれば、アノード52側においても多少の水の過不足を架橋ポリアクリル酸塩の含浸物26により補うことができ、水分管理をより簡略化することができる。

【0051】次に、第4の実施例について説明する。この第4の実施例の燃料電池のセルは、図5の模式図に示すように、上記の第3の実施例の構成に加え、アノード52の架橋ポリアクリル酸塩の含浸物26に水を供給する水分供給装置60と、燃料電池の出力電圧を検出する電圧計62と、燃料電池のインピーダンスを検出するインピーダンス計64とを備える。つまり、第4の実施例の燃料電池では、水分供給装置60からアノード52に直に水分を供給する。また、水分供給装置60は、電圧計62とインピーダンス計64の検出結果から電解質膜10のいわゆる濡れ状態を判断し、その結果に応じてアノード52に供給する水分量を調整する。このため、第4の実施例の燃料電池によれば、次のような利点がある。

【0052】水分供給装置60からアノード52に直に水分を供給することで、アノード52における水素ガスの供給側において架橋ポリアクリル酸塩の含浸物26を常に吸水状態に置くことができる。このため、図示しない水素ガス供給装置からは乾燥水素ガスを供給しても、乾燥水素ガスをアノード52を通過する間に湿潤水素ガスとすることができ電極反応に支障を及ぼさない。よって、水素ガスの供給管路における加湿調整を不要に或いは簡略化できるので、ガス供給構成の簡略化と配管腐食の防止を図ることができる。

【0053】また、水分供給装置60により電解質膜10の濡れ状態に応じてアノード52に供給する水分量を調整するので、水素ガスの湿潤程度の調整を通して電解質膜10を水素イオンの水和状態での透過が好適な湿潤状態に常におくことができる。よって、負荷の増減に拘らず効率よく燃料電池を発電することができる。

【0054】なお、この第4の実施例の燃料電池にあっても、高電流密度領域であっても高いI-V特性が得られることは勿論である。

【0055】次に、カソード或いはアノードの電極についての他の実施例（第5の実施例）について説明する。この第5の実施例の電極、例えばカソード70は、上記したカソード20と同様に、カーボン短繊維のプレス成形体中に架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22を分散保持するが、図6に示すように、その分散保持の状況が異なる。具体的に説明すると、図示するように、カソード70における架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の分散密度は、カソード70の厚み方向に沿って異なり、図でいう上層部70aにおいて最もその密度が高く、中層部70b、下層部70cの順でその密度が低くなっている。

【0056】このカソード70は、その厚み方向に沿った架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の分散密度の相違から、上層部70aにおいてより多量の水分を吸水することができる。このため、上層部70aが電解質膜10側に位置するようカソード70を燃料電池に組み込め

ば、カソードにおける過剰生成水の吸水・排除を生成箇所近傍でより効率的に行なうことができ、高い電池性能をもたらすことができる。しかも、このように形成された同一の電極をアノードとして用いることができる。この場合には、アノード側の当該電極を、上記のカソード70とは反対に上層部70aが水素ガスの流路側に位置するよう燃料電池に組み込めばよく、このように組み込むことで水素ガスの湿潤化を図ることができる。更には、同一の電極をカソードとアノードで使い分けられるので、燃料電池構成部材の共通化を通じた作業工程の標準化や簡略化等を図ることができる。また、上記の電極がカソードであるかアノードであるかに拘らず、上層部70a以外の中層部70bおよび下層部70cでも架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22により吸水するので、水による細孔の閉塞を抑制でき、電極におけるガス拡散を阻害しない。

【0057】次に、カソード70の製造方法について説明する。まず、カーボン短繊維と架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22とを、カーボン短繊維に対する架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の配合比率が高い場合のもの、中程度のもの、小さいもののそれぞれを用意する。そして、各配合比率のカーボン短繊維と架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22とを混合・攪拌し、各配合比率で架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22が配合・分散された混合物とする。次いで、図7に示すように、プレス装置のめす型80内に、カーボン短繊維と架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22との混合物を、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の配合比率が小さいもの、中程度のもの、高いものの順に流し込み、その後、シリンダ82を押し下げてプレス成形する。こうして、上記のカソード70が完成する。つまり、架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22の分散密度がその厚み方向に沿って異なるカソード70を、その配合比率が異なるような調製、めす型80への流し込みおよびプレスという簡単な工程で容易に製造することができる。

【0058】次に、カソード或いはアノードの電極についての他の実施例（第6の実施例）について説明する。この第6の実施例の電極、例えばカソード90は、図8に示すように、カーボン短繊維のプレス成形体或いはポーラスカーボンの電極基材92の一面に、吸水性と導電性とを兼ね備える吸水導電性シート94を密着して備える。なお、電極基材92は、既存の電極基材に他ならず、その他面には、流路43が形成されている。

【0059】吸水導電性シート94は、カーボン粒子と架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22との混合物を適宜な有機溶剤にいでて適宜な薄膜成形処理、例えばカレンダーロール法により薄膜に製膜されたものである。この際、その膜厚やカーボン粒子の配合量は、燃料電池に組み込んだ場合に電極としての機能を発揮できるよう、具体的には、酸素ガス透過、導電性等の機能を発揮できる

よう配慮されている。この場合、吸水導電性シート94自体に細孔を空けることもよいことは勿論である。なお、電極基材92と吸水導電性シート94の密着は、プレス等を経ることで行なわれる。また、吸水導電性シート94に、電解質膜10と同質の樹脂であるパーフルオロカーボンスルホン酸高分子を配合しておくこともできる。

【0060】このカソード90であっても、吸水導電性シート94においてより多量の水分を吸水することができる。よって、吸水導電性シート94が電解質膜10側に位置するようカソード90を燃料電池に組み込めば、カソードにおける過剰生成水の吸水・排除を生成箇所近傍でより効率的に行なうことができ、高い電池性能をもたらすことができる。また、吸水性と導電性とを兼ね備える吸水導電性シート94の製膜、当該膜の既存の電極基材92への圧着という簡単な工程で、高い電池性能をもたらすことができるカソード90を容易に製造することができる。

【0061】以上本発明の一実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0062】例えば、カソード20やカソード70においてカーボン短繊維を用いたが、カーボン粒子を用いることもできる。また、分散させる架橋ポリアクリル酸塩の微細粒子22に替えて、架橋ポリアクリル酸塩溶液から高速延伸紡糸した繊維を短く破断した短繊維を用い、架橋ポリアクリル酸塩の短繊維を分散保持したりすることもできる。更に、電極基材としては、カーボン短繊維のプレス成形体或いはポーラスカーボン以外に、カーボンクロス等を用いることもできることは勿論である。

【0063】この他、電極基材に分散或いは含浸させる微細粒子22や含浸物24を、架橋ポリアクリル酸塩に替えて、デンブナーアクリル酸塩グラフト共重合架橋物、ポパール系、ポリアクリロニトリル系、カルボキシメチルセルロース系等の高い吸水性を有する吸水性樹脂から形成したり、シリカゲル、塩化カルシウム（無水物）、アルミナゲル、合成ゼオライトといった高い吸水性を有する吸水性無機物から形成することもできる。

【0064】また、カソード20、カソード70等は、燃料電池に限らず、電気エネルギーを受けて水を電気分解し水素と酸素とを発生する水素（酸素）発生装置などに用いることができることは勿論である。

【0065】

【発明の効果】以上詳述したように請求項1に記載した電極によれば、電極基材と共に用いた吸水性材料により、積極的にかつ電極基材単独の場合に比べて多量の水分を電極中の或いは電極表面において吸水することができるので、電極における過剰水分の除去効率を向上させることができる。しかも、請求項1に記載した電極によ

れば、吸水性材料の吸水状態を通して電極の乾燥を防止でき、水分管理の簡略化を図ることができる。

【0066】請求項2記載の電極によれば、電極基材中に分散保持した吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維により、積極的且つ多量の水分吸収が可能な吸水性を電極全体に亘って発揮でき、より水分管理が容易となる。

【0067】請求項3記載の電極は、吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維の分散保持の状況が密な側の電極表面側で、積極的且つ多量の水分吸収が可能な吸水性を発揮する。よって、請求項3記載の電極によれば、過剰水分の生成箇所近傍である電解質側の電極表面側での吸水を通して、過剰水分の除去効率をより向上させることができる。

【0068】請求項4記載の電極は、電極基材表面である電極表面側で、吸水性と導電性を有する吸水導電性シートにより、積極的且つ多量の水分吸収が可能な吸水性を発揮する。このため、請求項4記載の電極によれば、過剰水分の生成箇所近傍である電解質側の電極表面側での吸水を通して、過剰水分の除去効率をより向上させることができる。

【0069】請求項5記載の電極の製造方法によれば、導電性の粒状体又は短繊維と吸水性樹脂或いは吸水性無機物の粒状体又は短繊維との混合、電極形状への加圧成形という簡単な工程を経るだけで、電極における過剰水分の高い除去効率を有する電極を容易に製造することができる。

【0070】請求項6記載の電極の製造方法によれば、準備した電極基材に吸水性樹脂を含浸するという簡単な工程を経るだけで、電極における過剰水分の高い除去効率を有する電極を容易に製造することができる。

【0071】請求項7記載の電極の製造方法によれば、吸水性樹脂の含浸を電極基材表面に少なくとも一方について行なうだけで、過剰水分の生成箇所近傍である電解質側の電極表面側での吸水を通して過剰水分の除去効率のより向上した電極を容易に製造することができる。

【0072】請求項8記載の燃料電池によれば、カソードで生成した過剰水分をカソードにおいて積極的且つ効率よく吸水して排出することができるので、高い電池性能を得ることができる。

【0073】請求項9記載の燃料電池によれば、カソードで生成した過剰水分をその生成箇所近傍である電解質側の電極表面側での積極的且つ多量の水分吸収を通して、過剰水分の除去効率をより向上させることができるので、より高い電池性能を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例における燃料電池のセル構造の模式図。

【図2】実施例の燃料電池と比較例の燃料電池との電池特性の比較評価を説明するためのグラフ。

【図3】第2の実施例における燃料電池のセル構造の模式図。

【図4】第3の実施例における燃料電池のセル構造の模式図。

【図5】第4の実施例における燃料電池のセル構造の模式図。

【図6】第5の実施例におけるカソード70の模式図。

【図7】カソード70の製造方法を説明するための説明図。

【図8】第6の実施例におけるカソード90の模式図。

【符号の説明】

10…電解質膜

12…カソード側触媒反応層

14…アノード側触媒反応層

20…カソード

22…微細粒子

24…含浸物

26…含浸物

30…アノード

50…カソード

52…アノード

60…水分供給装置

62…電圧計

64…インピーダンス計

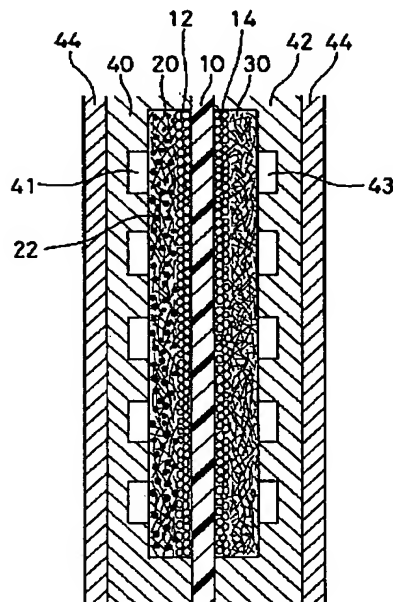
70…カソード

90…カソード

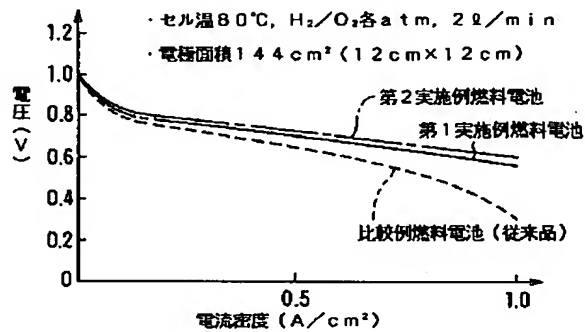
92…電極基材

94…吸水導電性シート

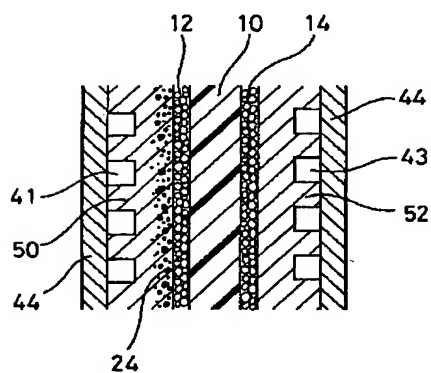
【図1】



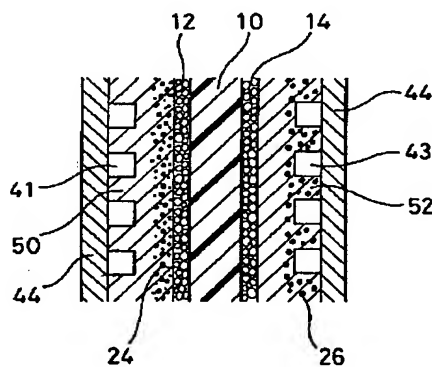
【図2】



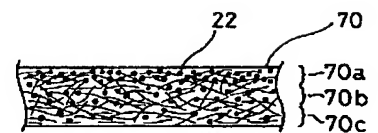
【図3】



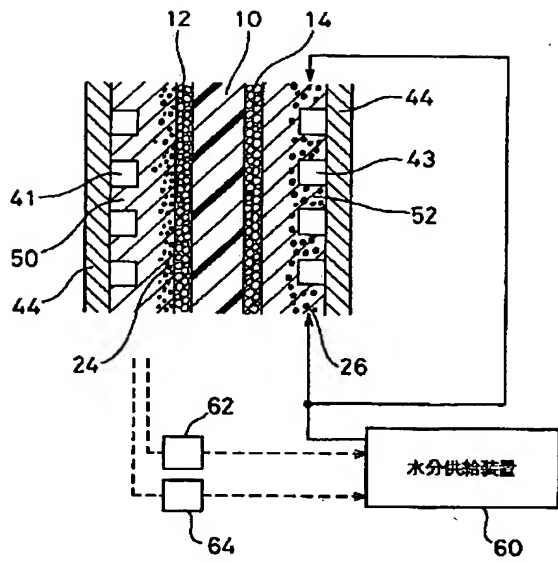
【図4】



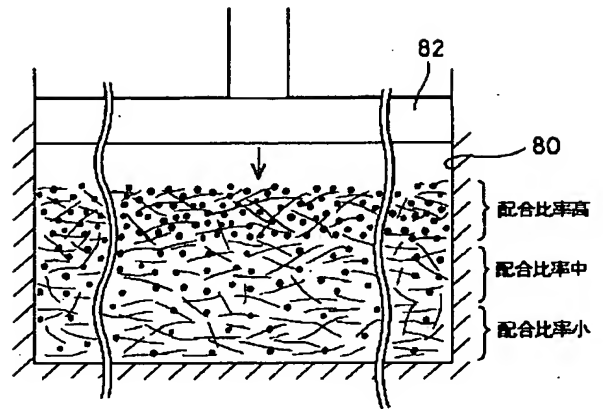
【図6】



【図5】



【図7】



【図8】

